

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN04/001316

International filing date: 19 November 2004 (19.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200310108974.3
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003.11.28

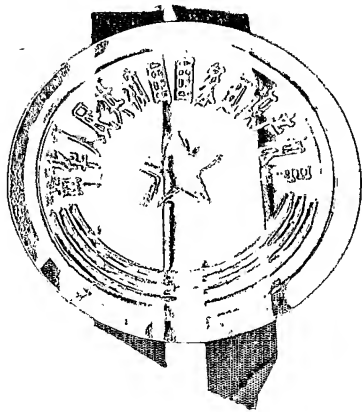
申 请 号： 2003101089743

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 分子筛基纳米复合抗紫外材料、其制备方法和用途

申 请 人： 上海家化联合股份有限公司 复旦大学

发明人或设计人： 张雷、魏少敏、武利民、郭奕光



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 12 月 8 日

权 利 要 求 书

1. 一种抗紫外材料, 其特征在于采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。

5 2. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料, 其中分子筛基主客体纳米复合材料的主体选自 X, Y, A, STI, ZSM-5 等微孔沸石分子筛, MCM-41, MCM-48, SBA-15 等介孔分子筛中的一种或几种。

3. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料, 其中分子筛基主客体纳米复合材料的客体选自 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇中的一种或几种。

10 4. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法, 其特征在于, 以 TiCl_3 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeSO_4 中的任何一种为起始原料, 用离子交换的方法合成 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料, 以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

15 5. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法, 其中的离子交换方法包括以下步骤: 起始原料溶于水, 加入分子筛, 静置或搅拌 1~6 小时, 过滤, 洗涤和干燥, 在 400-600℃焙烧 4-24 小时。

6. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法, 其中的离子交换方法包括以下步骤: 起始原料溶于水, 加入低硅分子筛, 静置 1 小时, 过滤,
20 洗涤和 80℃干燥, 在 500℃焙烧 12 小时。

7. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法, 其特征在于, 以钛酸正丁酯为起始原料, 通过水解反应合成 TiO_2 团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料, 以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

8. 根据权利要求 7 所述抗紫外材料的制备方法, 其中的水解反应包括
25 以下步骤: 将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合, 惰性气体保护, 50-100℃回流搅拌 4-48 小时, 产物以醇类溶剂洗涤, 60-100℃干燥, 在 400-600℃焙烧 4-24 小时。

9. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在化妆品中的应用。

10. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在涂料中的应用。

30 11. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在橡胶或塑料工业中的应用。

分子筛基纳米复合抗紫外材料、其制备方法和用途

5 技术领域

本发明涉及抗紫外材料的合成,具体涉及一种以沸石分子筛和介孔分子筛等晶态孔材料为主体,以纳米团簇 TiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 为客体的抗紫外材料,其制备方法和应用。

10 背景技术

由于现代工业的发展,近年来大气污染加剧,臭氧层的破坏程度日益严重。在相当多的领域抗紫外线已经成为一个迫在眉睫的问题。过度紫外线的危害主要体现在以下几个方面:

1: 紫外线照射到生物体时会损害构成蛋白质的肽链,导致自由基的产生。自由基又会进一步与其他肽链作用最终导致组织损伤和基因突变。对人体而言将造成皮肤灼伤和皮肤癌的产生。使用防晒护肤品是解决上述问题的有效方法之一。

2: 紫外线是高能射线,使高分子工业品老化和寿命缩短。因此高分子产品一般都要加入抗紫外剂。

20 在国外,防晒化妆品的研究和应用已达到较高水平,如美国、日本和欧州,防晒化妆品已成为护肤化妆品开发的重点,欧美防晒化妆品的年增长率为 5-10%。据文献报道,1990 年美国防晒化妆品已占化妆品总量的一半。在我国随着人民生活水平的迅速提高,人们审美和保健意识的增强,众多人士已开始重视对紫外线的防护。我国的防晒产品市场增长率从九十年代中期起一直保持在 20% 以上。而在塑料、橡胶和涂料工业中,抗紫外剂的用量也日益增长,尤其在涂料工业中,高效稳定的抗紫外剂一直是研究开发的重点。

30 目前开发的抗紫外材料分为化学和物理 2 大类。以前者应用居多。化学抗紫外剂一般为有机物,因此与有机相配伍性好,但是普遍具有一定毒性,对皮肤具有刺激性。在直接与人体接触的产品中使用时容易引起过敏

反应，不符合目前人们追求健康的趋势。另外，有机抗紫外剂的光稳定性多数都不够好，在紫外线照射下会分解或氧化。纳米技术的发展为解决上述问题提供了答案。这就是伴随纳米技术发展起来的物理抗紫外剂，即无机纳米抗紫外剂。无机纳米抗紫外剂具有稳定、广谱的特点，在一定程度上弥补了有机抗紫外剂的弱点。但是，无机纳米抗紫外剂的缺点随着应用也日益暴露出来。最典型的的就是其表面活性。由于无机纳米粒子具有很高的表面能，在与有机相配伍时极易发生团聚，这将导致抗紫外剂失活。同时，安全性也是纳米粒子应用的潜在问题。

例如纳米 ZnO 和 TiO_2 具有光催化活性，在日光作用下会产生自由基，这会对人体 DNA 造成伤害。牛津大学的 John Kownland 等在 TiO_2 和 ZnO 的负面影响的研究方面作了充分地研究。他们指出， TiO_2 和 ZnO 在光照下产生氧和氢氧自由基。但是和以前人们的认识不同的是，他们的研究表明真正对人体 DNA 造成损伤的是氢氧自由基，而不是氧自由基。因此通常人们为防护 TiO_2 和 ZnO 的伤害而采用的加入氧自由基清除剂的方法是远远不够的。然而以分子筛为主体的纳米团簇组装，可彻底解决上述问题。

分子筛是一类晶态多孔型材料。它的孔道系统具有孔径大小分布窄，微观高度有序的特点。利用分子筛的孔道为模板，将客体分子组装进入孔道中，可以得到高度有序的纳米团簇排列。这一组装技术不仅可以保证纳米团簇的分散，而且可以在很大程度上提高纳米团簇的性能。在这一领域中的研究中，人们开发了许多组装方法。在半导体客体、配合物客体和某些大分子有机客体组装研究中，一种被称为“瓶中造船” (ship in bottom) 的技术发展起来。简言之，先将客体的单体小分子引入分子筛孔道中，然后在孔道中引发合成反应的条件使其发生化合反应。而对某些含氮的碱性有机客体组装研究中，采用原位合成的方法往往有相当好的效果。利用上述方法合成的复合材料在表面上表现为宏观颗粒的形貌，但是实质上却具有纳米团簇的特性。而且由于分子筛的孔道的模板作用，客体以微观高度有序的状态存在。这在很大程度上使材料的性质发生了数量级上的变化。

在防晒化妆品、涂料、橡胶和塑料工业中，这类组装体现出很高的应用价值。无论是传统的有机紫外吸收材料，还是新型无机紫外吸收材料，都可以利用这一技术组装入分子筛孔道中以避免纳米粒子团聚，并且可以

最大程度地降低紫外吸收剂的副作用。更重要的是，由于紫外吸收剂处于微观高度有序状态，其紫外吸收性能可以极大提高。

本发明的一个目的是提供一种抗紫外材料。

本发明另一个目的是提供此种抗紫外材料的制备方法。

5 本发明还有一个目的是提供此种抗紫外材料的用途。

发明内容

10 本发明提供一种抗紫外材料，采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。其采用的主体为 X，Y，A，STI，ZSM-5，MCM-41 及其系列，SBA-15 及其系列等微孔和介孔分子筛中的一种或几种。采用的客体团簇为 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 或 CeO_2 中的一种或几种。这种抗紫外材料利用分子筛的微观有序的孔道系统作为模板，利用量子限域效应使客体团簇作高度有序的定向排列。既保证纳米团簇彼此间隔面可以稳定存在，又可以很大程度上提高其性能。

15

本发明还提供此类抗紫外材料的两种制备方法。

20 第一种制备方法以 TiCl_3 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeSO_4 中的任何一种为起始原料，通过离子交换的方法合成 TiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

此方法具体包括以下步骤：将起始原料溶于水，加入分子筛，室温下搅拌 3-12 小时，过滤，洗涤，干燥，400-600℃ 下焙烧 4-24 小时。

或者，将起始原料溶于水，加入低硅分子筛，静置 1 小时，过滤，洗涤和 80℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 12 小时。

25 第二种制备方法以钛酸正丁酯为起始原料，通过水解反应合成 TiO_2 团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

30 此方法具体包括以下步骤：将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合，惰性气体保护，50-100℃ 回流搅拌 4-48 小时，产物以醇类溶剂洗涤，60-100℃ 干燥，在 400-600℃ 焙烧 4-24 小时。

本发明进一步提供此类抗紫外材料在化妆品，涂料，橡胶和塑料工业中的应用。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步阐述，但这些实施例不对本发明构成任何限制。

5 实施例 1

X 沸石和 ZnO 组装。

- 1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 X 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim 5$ ；
- 3)在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60°C 下烘干 30 分钟左右；
- 15 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 $10\sim 15$ 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩锅，将粉体研磨 $10\sim 15$ 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-X-ZnO 粉体。

20 实施例 2

Y 沸石和 ZnO 组装过程。

- 1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 Y 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim 5$ ；
- 3)在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60°C 下烘干 30 分钟左右；
- 30 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 $10\sim 15$ 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，

9
在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-Y-ZnO 粉体。

5 实施例 3

A 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 A 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-A-ZnO 粉体。

20 实施例 4

STI 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 STI 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

30 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，

在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-STI-ZnO 粉体。

5 实施例 5

ZSM-5 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 ZSM-5 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 ZSM-5-ZnO 粉体。

20 实施例 6

MCM-41 和 ZnO 沸石组装过程。

1)称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

30 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，

在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H- MCM-ZnO 粉体。

5 实施例 7

X 沸石和 Fe_2O_3 组装。

1)称取 FeSO_4 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 X 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

10 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO_4 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Fe^{2+} ，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

15 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-X- Fe_2O_3 粉体。

20 实施例 8

Y 沸石和 Fe_2O_3 组装过程。

1)称取 FeSO_4 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 Y 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $\text{PH}=4\sim5$ ；

3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；

25 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60℃ 下烘干 30 分钟左右；

30 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩锅中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩锅,将粉体研磨 10~15 分钟,再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时,即得到产物 H-Y-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 9

5 A 沸石和 Fe₂O₃ 组装过程。

1)称取 FeSO₄10.00g 溶于 40ml 去离子水中;

2)再称取 A 沸石 2.00g,放入上述溶液中混合,保持 PH=4~5;

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时;

4)静置待分层后倒去上层清液,再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中,
10 电磁搅拌 1 小时;

5)重复第五步三遍,最后一遍用布氏漏斗抽滤,去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子,然后放入烘箱中在 60℃下烘干 30 分钟左右;

6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟,然后置于 30ml 坩锅中,在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时;

7)取出坩锅,将粉体研磨 10~15 分钟,再放入马弗炉中同等条件下焙
15 烧 6 小时,即得到产物 H-A-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 10

STI 沸石和 Fe₂O₃ 组装过程。

20 1)称取 FeSO₄10.00g 溶于 40ml 去离子水中;

2)再称取 STI 沸石 2.00g,放入上述溶液中混合,保持 PH=4~5;

3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时;

4)静置待分层后倒去上层清液,再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中,
电磁搅拌 1 小时;

5)重复第五步三遍,最后一遍用布氏漏斗抽滤,去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子,然后放入烘箱中在 60℃下烘干 30 分钟左右;

6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟,然后置于 30ml 坩锅中,在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时;

7)取出坩锅,将粉体研磨 10~15 分钟,再放入马弗炉中同等条件下焙
30 烧 6 小时,即得到产物 H-ZSM-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 11

MCM-41 和 Fe_2O_3 沸石组装过程。

- 1)称取 FeSO_4 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 5 2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g, 放入上述溶液中混合, 保持 $\text{PH}=4\sim 5$;
- 3)在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 温度下电磁搅拌 1 小时;
- 4)静置待分层后倒去上层清液, 再称取 10.00g FeSO_4 溶于 40ml 水中, 电磁搅拌 1 小时;
- 5)重复第五步三遍, 最后一遍用布氏漏斗抽滤, 去离子水反复洗涤以
- 10 去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60°C 下烘干 30 分钟左右;
- 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 $10\sim 15$ 分钟, 然后置于 30ml 坩锅中, 在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩锅, 将粉体研磨 $10\sim 15$ 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时, 即得到产物 H- MCM- Fe_2O_3 粉体。

15

实施例 12

CeO_2 纳米团簇在 X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 沸石中的组装

- 1)称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 20 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种) 2.00g, 放入上述溶液中混合, 保持 $\text{PH}=4\sim 5$;
- 3)在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 温度下电磁搅拌 1 小时;
- 4)静置待分层后倒去上层清液, 再称取 10.00g FeSO_4 溶于 40ml 水中, 电磁搅拌 1 小时;
- 25 5)重复第五步三遍, 最后一遍用布氏漏斗抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60°C 下烘干 30 分钟左右;
- 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 $10\sim 15$ 分钟, 然后置于 30ml 坩锅中, 在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩锅, 将粉体研磨 $10\sim 15$ 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙
- 30 烧 6 小时, 即得到产物。

实施例 13

TiO₂ 纳米团簇在 X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 沸石中的组
装

- 1)称取 TiCl₃10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 5 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM-5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种)
2.00g, 放入上述溶液中混合;
- 3)在室温下静止 1 小时;
- 4)抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱
中在 60 °C 下烘干 30 分钟左右;
- 10 6)得到产物在玛瑙研钵中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩锅中,
在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩锅, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧
6 小时, 即得到产物。

15 实施例 14

制备丙烯酸一氨基清漆的制备:

	wt%
丙烯酸树脂 (70%固含量)	52.2
氨基树脂 (70%固含量)	22.3
20 Tinnvin 292	0.5
Tinnvin 1130	0.8
流干硅剂 (10%)	5.0
醋酸丁酯	5.0
二甲苯	10.0
25 乙二醇丁醚醋酸酯	2.7
正丁醇	1.5

合成方法:

- 1 精确称量 丙烯酸树脂、氨基树脂等主要树脂, 放入干净的分散容器中
- 2 先加入高沸点的溶剂醋酸丁酯、乙二醇丁醚醋酸酯稀释树脂, 逐渐增
30 大搅拌速度

- 3 把 Tinuvin272 精确称量至需要数量，用少部分乙酸丁酯或二甲苯稀释后加入分散
- 4 再把各种助剂，如流干硅剂等称量后用同样方法稀释后加入
- 5 最后把剩余的各种溶剂按量加入，高速分散 20~30mins，转速 2000~3000rpm

实施例 15

防晒乳的制备：

		wt%
10	A. 精制水	50
	聚乙二醇	12
	聚丙烯酸溶液	2
	月桂醇硫酸钠	0.5
	凯松	0.1
15	B. 十四酸异丙酯	10
	十六酸异丙酯	10
	乙酰化羊毛脂	5
	叔丁基羟基苯甲醚	0.05
	C. 纳米复合抗紫外剂	8
20	云母粉	1
	D. 香精	0.85

合成方法：

将 A，B 分别混合搅拌使其溶解，将 A，B，C，进行乳化，然后加 E，静置 24 小时。